Glanzpigmente mit ausgeprägtem Glitzereffekt

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Glanzpigmente mit ausgeprägtem Glitzereffekt auf der Basis von Aluminiumplättchen, die mit Eisenoxid beschichtet sind und vor der Beschichtung eine mittlere Plättchengröße von 8 bis 30 μm, eine mittlere Plättchendicke von 300 bis 600 nm und ein Verhältnis von Größe zu Dicke von 15 bis 70 aufweisen.

10

Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung dieser Glanzpigmente zur Einfärbung von Lacken, Anstrichmitteln, Druckfarben, Kunststoffen, keramischen Massen und Glasuren und Zubereitungen der dekorativen Kosmetik.

Unter Eisenoxid soll erfindungsgemäß insbesondere  $\alpha$ -Eisen(III)oxid verstanden werden. Es sollen jedoch auch Gemische von  $\alpha$ -Eisen(III)oxid mit untergeordneten Mengen an  $\gamma$ -Eisen(III)oxid und/oder Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) umfaßt werden.

Plättchenförmige eisenoxidbeschichtete Aluminiumpigmente sind seit langem bekannt und beispielsweise in der EP-A-33 457 beschrieben. Sie gehören zur Klasse der Effektpigmente, die aufgrund ihrer besonderen koloristischen Eigenschaften breite Anwendung bei der Einfärbung von Lacken, Anstrich- und Druckfarben, Kunststoffen, keramischen Massen und Glasuren sowie Zubereitungen der dekorativen Kosmetik gefunden haben.

25

30

35

40

Ihre besondere optische Wirkung erlangen die Effektpigmente durch die winkelselektive Reflexion von Licht an ihren plättchenförmigen, im Anwendungsmedium parallel ausgerichteten Teilchen. Dadurch ergeben sich je nach chemischem Aufbau der Pigmente winkelabhängig Hell/Dunkel-Effekte oder auch Farbwechsel, die als "Flop" bekannt sind.

Die eisenoxidbeschichteten Aluminiumpigmente erhalten ihr besonderes optisches Profil aus einer Kombination von Spiegelreflexion an der Grenzfläche des Aluminiumplättchens, selektiver Lichtabsorption in der Eisenoxidschicht und Lichtinterferenz an Ober- und Unterseite die Eisenoxidschicht.

Die Lichtinterferenz bewirkt einen Farbeindruck, der durch die Schichtdicke der Eisenoxidbeschichtung bestimmt wird. Die trockenen Pigmentpulver weisen daher an der Luft mit zunehmender Eisenoxidschichtdicke folgende Farbtöne auf, wobei zwischen Interferenz 1. und 2. Ordnung unterschieden wird:

Interferenzfarben 1. Ordnung: schwachgelb (10 nm), gold (21 nm), rötlichgold (28 nm) rot (35 nm), violett (44 nm), grauviolett (53 nm);

2

Interferenzfarben 2. Ordnung: graugelb (63 nm), graugold (75 nm), rötlichgold (88 nm), rotgold (104 nm), rot (122 nm).

Pigmente mit einer Eisenoxidschichtdicke von etwa 35 nm sind bemerkenswerterweiser als Pulver zwar rot, im Anwendungsmedium, z.B. im Lack, jedoch orange.

Die eisenoxidbeschichteten Aluminiumpigmente sind sehr brillant und zeigen hohes Deckvermögen, weshalb sie besonders häufig in Automobildecklacken zum Einsatz kommen. Als Basis für die dort üblicherweise verwendeten Pigmente dienen Aluminiumplätten mit mittleren Teilchengrößen von 8 bis 35  $\mu$ m, vorzugsweise 13 bis 25  $\mu$ m, und mittlere Teilchendicken von etwa 80 bis 200 nm, entsprechend einer spezifischen Oberfläche von 3 bis 8 m²/g (gemessen in Stickstoff nach BET) und Größen/Dicken-Verhältnissen ("aspect ratio") von 100 bis 175. Diese Pigmente zeigen im Lack einen hochchromatischen, sehr homogen und "glatt" wirkenden Metallspiegeleffekt.

Zunehmend werden jedoch Effektlackierungen gewünscht, die hohe Buntheit (Chroma) und Farbbrillanz mit einem ausgeprägt glitzernden und funkelnden Eindruck verbinden. Insbesondere im direkten Sonnenlicht soll der Eindruck einer "lebendigen", sich mit dem Betrachtungswinkel verändernden Lackierung mit einer Vielzahl farbiger Glanzzentren erzeugt werden. Gleichzeitig sollen wichtige anwendungstechnische Eigenschaften, wie hohes Deckvermögen der eingesetzten Effektpigmente, Verarbeitbarkeit der Lacke in großen Lackierstraßen (Ringleitungsstabilität) und ein hohes Vermögen zur scharfen Abbildung von Spiegelbildern am fertig lackierten Gegenstand (DORI = distinctness of reflected image) erhalten bleiben.

Bekanntermaßen zeigen grobteilige Effektpigmente mit mittleren Teilchendurchmessern oberhalb von ca. 40 bis 50  $\mu$ m im Lack zwar das gewünschte Glitzern und Funkeln, jedoch ist ihr Deckvermögen erheblich geringer, sie verstopfen oftmals die bei der Lackapplikation verwendeten Spritzdüsen, und schließlich ist auch die Abbildungsschärfe DORI der Lacke unbefriedigend, weshalb diese Pigmente nicht für die Anwendung geeignet sind.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Effektpigmente zur Verfügung zu stellen, welche die gewünschten optischen Eigenschaften, insbesondere hochbrillante Farbtöne, Deckvermögen, Glitzer- und Funkeleffekte im Anwendungsmedium, zeigen und gleichzeitig den anwendungstechnischen Anforderungen vor allem beim Einsatz in großen Lackierstraßen genügen.

10

15

20

25

30

3

Demgemäß wurden Glanzpigmente mit ausgeprägtem Glitzereffekt auf der Basis von Aluminiumplättchen gefunden, die mit Eisenoxid beschichtet sind und vor der Beschichtung eine mittlere Plättchengröße von 8 bis 30 µm, eine mittlere Plättchendicke von 300 bis 600 nm und ein Verhältnis von Größe zu Dicke von 15 bis 70 aufweisen.

5

Bevorzugt basieren die erfindungsgemäßen Glanzpigmente auf Aluminiumplättchen mit einem Verhältnis von Größe zu Dicke von 25 bis 55.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Glanzpigmente basieren auf Aluminiumplättchen mit einer mittleren Plättchengröße von 13 bis 25 µm, einer mittleren Plättchendicke von 350 bis 550 nm und einem Verhältnis von Größe zu Dicke von 25 bis
55.

Die mittlere Dicke der Aluminiumplättchen ist dabei leicht nach folgender Formel aus ihrer spezifischen Oberfläche nach BET zu berechnen:

$$S = [2000 (2 h + d)] / (d h \rho)$$

Dabei bedeuten:

20 S: spezifische Oberfläche nach BET in m²/g

h: mittlere Plättchendicke in nm

d: mittlerer Plättchendurchmesser (mittlere Plättchengröße) in nm

ρ: spezifisches Gewicht von Aluminium in g/cm³

Es war nicht vorherzusehen, daß die relativ feinteiligen erfindungsgemäßen Glanzpigmente bei der Anwendung die gewünschten Glitzer- und Funkeleffekte zeigen würden, da nach der bisherigen Erfahrung nur grobteilige Glanzpigmente diese Effekte hervorzurufen vermochten.

Von besonderem Interesse sind erfindungsgemäße Glanzpigmente, bei denen die Aluminiumplättchen mit einer Eisenoxidbeschichtung der geometrischen Schichtdicke von 18 bis 25 nm, 30 bis 40 nm bzw. 110 bis 140 nm belegt sind. Diese Pigmente weisen bei der Anwendung z.B. im Lack besonders brillante Farbtöne, nämlich ein besonders brillantes Gold, Orange bzw. Rot, auf.

35

40

Die erfindungsgemäßen Glanzpigmente können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Besonders vorteilhaft sind sie nach dem z.B. in der EP-A-33 457 beschriebenen CVD-Verfahren ("chemical vapor deposition") durch oxidative Zersetzung von Eisencarbonyl in der Gasphase in Gegenwart der fluidisierten Aluminiumplättchen erhältlich. Sie können jedoch auch naßchemisch durch Hydrolyse geeigneter Eisenverbindungen, z.B. anorganischer Salze, wie Eisennitrat, Eisensulfat und Eisenchlorid, oder,

5

10

35

4

gegebenenfalls unter gleichzeitiger Oxidation, anderer vor allem organischer Eisenverbindungen, wie Eisenacetat, Eisenformiat, Eisencitrat, Eisencarbonyl, Eisenacetylacetonat und Ferrocen, in Gegenwart der in Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln suspendierten Aluminiumplättchen und gegebenenfalls anschließende Calcination hergestellt werden.

Gewünschtenfalls können die erfindungsgemäßen Glanzpigmente noch einer zusätzlichen Behandlung unterzogen werden, um sie insbesondere für die Anwendung in wäßrigen Systemen, z.B. Wasserbasislacken, zu stabilisieren. Eine analoge Behandlung der Aluminiumplättchen selbst empfiehlt sich auch vor der naßchemischen Beschichtung mit Eisenoxid. Die erfindungsgemäßen Glanzpigmente können demgemäß zusätzlich eine korrosionshemmende Beschichtung direkt auf den Aluminiumplättchen und/oder als Außenschicht auf der Eisenoxidschicht aufweisen.

- Eine Reihe von Stabilisierungsmaßnahmen ist hierfür bekannt, bei denen insbesondere oxidische Chrom-, Molybdän-, Phosphor-, Silicium-, Zirkon- und/oder Aluminiumverbindungen als korrosionshemmende Mittel eingesetzt werden. Beispielsweise genannt seien das Einwirken von Chromsäure/Chromaten oder Molybdänsäure/Molybdaten, das Überziehen mit zusätzlichen Schutzschichten, z.B. aus Siliciumdioxid/Siliciumoxid-hydrat, Zirkondioxid/Zirkonoxidhydrat, Aluminiumoxid/Aluminiumoxidhydrat, Phosphiten und/oder Phosphaten, und die gemeinsame Applikation mit korrosionshemmenden Stoffen, wie organischen Nitroverbindungen und organischen und/oder anorganischen Verbindungen des drei- oder fünfwertigen Phosphors.
- Die erfindungsgemäßen Glanzpigmente eignen sich hervorragend zur Einfärbung von Lacken, Anstrichmitteln, Druckfarben, insbesondere Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, keramischen Massen und Glasuren und Zubereitungen der dekorativen Kosmetik. Sie zeichnen sich dabei durch hohe Buntheit, hohe Brillanz, hohen Glanz, hohe Abbildungsschärfe (DORI), hohes Deckvermögen und die gewünschten Glitzer- und
   Funkeleffekte aus und sind vorteilhaft verarbeitbar, vor allem können sie auch ohne Probleme in großen Lackierstraßen zum Einsatz kommen.

Besondere Bedeutung haben die erfindungsgemäßen Glanzpigmente für die Einfärbung von Lacken, die lösungsmittelhaltig oder wasserbasierend sein können. Als besonders wichtiges Anwendungsmedium seien dabei Automobillacke genannt. Sie eignen sich insbesondere für Zweischicht-Metallic-Lackierungen, verleihen jedoch auch Einschicht- und Mehrschicht-Metallic-Lackierungen den gewünschten Glitzer- und Funkeleffekt.

Die erfindungsgemäßen Glanzpigmente können für sich allein oder in Kombination mit anderen Pigmenten aus der Gruppe der Effektpigmente, der Fluoreszenzfarbmittel und

der deckenden und transparenten Bunt-, Weiß- und Schwarzpigmente zum Einsatz kommen.

5

Besonders reizvoll ist die Kombination mit farbtongleichen Effektpigmenten nach dem Stand der Technik, die über die Wahl des Mischungsverhältnisses eine stufenlose Einstellung des Glitzer- und Funkeleffekts auf von nicht vorhanden bis ausgeprägt ermöglicht.

Als Beispiele für zu kombinierende herkömmliche Effektpigmente seien titandioxidoder eisenoxidbeschichtete Glimmerpigmente (Perlglanzpigmente), titandioxid- oder 10 eisenoxidbeschichtete Aluminiumpigmente, titanioxid- oder eisenoxidbeschichtete Aluminiumoxidplättchen und unbeschichtete Aluminiumflakes genannt. Von besonderem Interesse sind Effektpigmente mit ausgeprägtem winkelabhängigen Farbwechsel, wie hologrammartige Pigmente, Pigmente auf Basis chiraler flüssigkristalliner Verbindungen und mehrschichtig aufgebaute plättchenförmige Pigmente, die auf vollständig um-15 hüllten Substratplättchen z.B. aus Aluminium, dotiertem Eisenoxid, Siliciumdioxid, synthetischen oder natürlichen Silikaten, wie Glimmer, oder Glas basieren können, wie mit Siliciumdioxid und Eisenoxid beschichtete Aluminium- und Eisenoxidplättchen, Glimmerplättchen, die mit Titandioxid, Siliciumdioxid und einem Metall, mit Eisenoxid, Siliciumdioxid und einem Metall, mit Eisenoxid, Siliciumdioxid und Titandioxid, mit Titandi-20 oxid, Siliciumdioxid und Eisenoxid, mit einem Metall, Siliciumdioxid und Titandioxid, mit einem Metall, Siliciumdioxid und Eisenoxid oder mit einem Metall, Siliciumdioxid und einem Metall beschichtet sind, oder aus Mehrschichtsystemen bestehen, die z.B. die Schichtfolgen Eisenoxid/Siliciumdioxid/Eisenoxid, Eisenoxid/Titandioxid/Eisenoxid, Titandioxid/Siliciumdioxid/Titandioxid, Chrom/Magnesiumfluorid/Aluminium/Magne-25 siumfluorid/Chrom oder Chrom/Magnesiumfluorid/Chrom aufweisen.

Beispiele

## 30 Beispiel 1

35

40

5

In einem zylinderförmigen Wirbelschichtreaktor aus Glas (Durchmesser 15 cm, Länge 80 cm), dessen unteres Ende mit einer Glasfritte und Wirbelgaseinleitung und dessen oberes Ende mit einem Deckel mit eingebauten Filterstrümpfen versehen war und ein um die Glaswand gewickeltes elektrisches Heizband aufwies, wurden 1,5 kg eines Aluminiumpulvers mit einer mittleren Plättchengröße von 18  $\mu$ m und einer mittleren Plättchendicke von 430 nm durch einen Wirbelgasstrom von 1000 l/h Stickstoff fluidisiert. Nach Aufheizen des Reaktors auf 200°C wurde dem Wirbelstickstoff soviel Luft zugemischt, daß das Gasgemisch im Reaktor etwa 2,5 Vol.-% Sauerstoff enthielt. Über eine seitlich unmittelbar über der Fritte in den Reaktor eingesetzte Düse wurden dann 300 ml Eisenpentacarbonyl, das zuvor in einer beheizten Vorlage verdampft wur-

de, mittels eines Stickstoff-Trägergasstromes von 200 l/h kontinuierlich in 6 h in den Reaktor überführt und dort zu sich auf den Aluminiumplättchen abscheidendem Eisen(III)oxid zersetzt.

Es wurde ein brillantes Pigmentpulver mit goldener Interferenzfarbe erhalten, das bei Applikation in einem lösungsmittelhaltigen CAB-Lacksystem auf schwarz-weißem Karton eine brillante goldene Farbe, ein gutes Deckvermögen und ein ausgeprägtes Glitzern und Funkeln aufwies.

## 10 Beispiel 2

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen, jedoch wurden 0,8 kg des Aluminiumpulvers unter Verwendung von 230 ml Eisenpentacarbonyl in 5 h mit Eisenoxid beschichtet.

Es wurde ein brillantes Pigmentpulver mit roter Interferenzfarbe erhalten, das bei Applikation in einem lösungsmittelhaltigen CAB-Lacksystem auf schwarz-weißem Karton eine brillante orange Farbe, ein gutes Deckvermögen und ein ausgeprägtes Glitzern und Funkeln aufwies.

#### 20 Beispiel 3

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen, jedoch wurde das Aluminiumpulver unter Verwendung von 1665 ml Eisenpentacarbonyl in 35 h mit Eisenoxid beschichtet.

Es wurde ein brillantes Pigmentpulver mit roter Interferenzfarbe erhalten, das bei Applikation in einem lösungsmittelhaltigen CAB-Lacksystem auf schwarz-weißem Karton eine brillante rote Farbe, ein gutes Deckvermögen und ein ausgeprägtes Glitzern und Funkeln aufwies.

### 30 Beispiel 4

35

40

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen, jedoch wurden 1,5 kg eines Aluminiumpulvers mit einer mittleren Plättchengröße von 22  $\mu$ m und einer mittleren Plättchendicke von 550 nm unter Verwendung von 25 ml Eisenpentacarbonyl in 5 h mit Eisenoxid beschichtet.

Es wurde ein brillantes Pigmentpulver mit goldener Interferenzfarbe erhalten, das bei Applikation in einem lösungsmittelhaltigen CAB-Lacksystem auf schwarz-weißem Karton eine brillante goldene Farbe, ein gutes Deckvermögen und ein ausgeprägtes Glitzern und Funkeln aufwies.

## Beispiel 5

5

10

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen, jedoch wurden 1,5 kg des Aluminiumpulvers aus Beispiel 4 unter Verwendung von 330 ml Eisenpentacarbonyl in 7 h mit Eisenoxid beschichtet.

Es wurde ein brillantes Pigmentpulver mit roter Interferenzfarbe erhalten, das bei Applikation in einem lösungsmittelhaltigen CAB-Lacksystem auf schwarz-weißem Karton eine brillante orange Farbe, ein gutes Deckvermögen und ein ausgeprägtes Glitzern und Funkeln aufwies.

## Beispiel 6

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen, jedoch wurden 1,5 kg des Aluminiumpulvers aus Beispiel 4 unter Verwendung von 1250 ml Eisenpentacarbonyl in 25 h mit Eisenoxid beschichtet.

Es wurde ein brillantes Pigmentpulver mit roter Interferenzfarbe erhalten, das bei Applikation in einem lösungsmittelhaltigen CAB-Lacksystem auf schwarz-weißem Karton eine brillante rote Farbe, ein gutes Deckvermögen und ein ausgeprägtes Glitzern und Funkeln aufwies.

# Patentansprüche

5

10

20

35

 Glanzpigmente mit ausgeprägtem Glitzereffekt auf der Basis von Aluminiumplättchen, die mit Eisenoxid beschichtet sind und vor der Beschichtung eine mittlere Plättchengröße von 8 bis 30 μm, eine mittlere Plättchendicke von 300 bis 600 nm und ein Verhältnis von Größe zu Dicke von 15 bis 70 aufweisen.

8

- 2. Glanzpigmente nach Anspruch 1, die auf Aluminiumplättchen mit einem Verhältnis von Größe zu Dicke von 25 bis 55 basieren.
- 3. Glanzpigmente nach Anspruch 1, die auf Aluminiumplättchen mit einer mittleren Plättchengröße von 13 bis 25 µm, einer mittleren Plättchendicke von 350 bis 550 nm und einem Verhältnis von Größe zu Dicke von 25 bis 55 basieren.
- 4. Glanzpigmente nach den Ansprüchen 1 bis 3, die eine Eisenoxidbeschichtung mit einer geometrischen Schichtdicke von 18 bis 25 nm aufweisen.
  - 5. Glanzpigmente nach den Ansprüchen 1 bis 3, die eine Eisenoxidbeschichtung mit einer geometrischen Schichtdicke von 30 bis 40 nm aufweisen.
  - 6. Glanzpigmente nach den Ansprüchen 1 bis 3, die eine Eisenoxidbeschichtung mit einer geometrischen Schichtdicke von 110 bis 140 nm aufweisen.
- 7. Glanzpigmente nach den Ansprüchen 1 bis 6, die zusätzlich eine korrosionshemmende, auf oxidischen Chrom-, Molybdän-, Phosphor-, Silicium-, Zirkonund/oder Aluminiumverbindungen basierende Beschichtung direkt auf den Aluminiumplättchen und/oder auf der Eisenoxidschicht aufweisen.
- 8. Verwendung von Glanzpigmenten nach den Ansprüchen 1 bis 7 zur Einfärbung von Lacken, Anstrichmitteln, Druckfarben, Kunststoffen, keramischen Massen und Glasuren und Zubereitungen der dekorativen Kosmetik.
  - 9. Verwendung von Glanzpigmenten nach den Ansprüchen 1 bis 7 zur Einfärbung von Einschicht-, Zweischicht- und Mehrschicht-Metallic-Lackierungen.
  - 10. Verwendung nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Glanzpigmente in Kombination mit anderen Pigmenten aus der Gruppe der Effektpigmente, Fluoreszenzfarbmittel, deckenden und transparenten Bunt-, Weiß- und Schwarzpigmente eingesetzt werden.

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte al Application No PC 1/ L1 2004/011996

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER PC 7 C09C1/00 C09C A. CLAS C09C1/64 C09D5/36 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) CO9C CO9D IPC 7 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Category ° X EP 0 655 486 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 1 - 1031 May 1995 (1995-05-31) page 2, line 1 - line 12 page 3, line 33 - line 57 page 4, line 28 - line 33; examples X EP 1 270 684 A (MERCK PATENT GMBH) 1-10 2 January 2003 (2003-01-02) paragraphs '0015! - '0021!, **'0037!** -'0050!, '0071!, '0072!; examples DE 198 36 810 A1 (MERCK PATENT GMBH) 1 - 10X 17 February 2000 (2000-02-17) column 2, line 51 - column 4, line 1 column 5, line 47 - line 63 examples Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or ments, such combination being obvious to a person skilled \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 18/02/2005 10 February 2005 Authorized officer Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Nobis, B

# **INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Intel 1 Application No PC 1/L 2004/011996

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0655486	A	31-05-1995	DE DE EP JP	4340141 59403863 0655486 7196944	D1 A2	01-06-1995 02-10-1997 31-05-1995 01-08-1995
EP 1270684	Α	02-01-2003	DE EP JP US US	10128491 1270684 2003113330 2003008120 2004219344	A2 A A1	19-12-2002 02-01-2003 18-04-2003 09-01-2003 04-11-2004
DE 19836810	A1	17-02-2000	CN DE WO EP JP TW US	1312840 59907391 0009617 1114103 2002522618 457281 2003209169 2004180010	D1 A1 A1 T B A1	12-09-2001 20-11-2003 24-02-2000 11-07-2001 23-07-2002 01-10-2001 13-11-2003 16-09-2004

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte lales Aktenzeichen
PC:/::2004/011996

a. klassii IPK 7	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES CO9C1/00 CO9C1/64 CO9D5/36		
Nach der Int	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klass	sifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchier IPK 7	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol C09C C09D	e)	
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sow	weit diese unter die recherchierten Gebiete	fallen
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	ame der Datenbank und evtl. verwendete S	Suchbegriffe)
EPO-In	ternal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezelchnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 655 486 A (BASF AKTIENGESELLS 31. Mai 1995 (1995-05-31) Seite 2, Zeile 1 - Zeile 12 Seite 3, Zeile 33 - Zeile 57 Seite 4, Zeile 28 - Zeile 33; Bei		1–10
х	EP 1 270 684 A (MERCK PATENT GMBH 2. Januar 2003 (2003-01-02) Absätze '0015! - '0021!, '0037! '0071!, '0072!; Beispiele	1–10	
X	DE 198 36 810 A1 (MERCK PATENT GM 17. Februar 2000 (2000-02-17) Spalte 2, Zeile 51 - Spalte 4, Ze Spalte 5, Zeile 47 - Zeile 63 Beispiele		1–10
	tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu	X Siehe Anhang Patentfamilie	
° Besonder  "A" Veröffe aber r  "E" älteres Anme	entlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen eldedatum veröffentlicht worden ist	"T Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlich Anmeldung nicht kollidiert, sondern nu Erfindung zugrundeliegenden Prinzips Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedet	t worden ist und mit der r zum Verständnis des der oder der ihr zugrundeliegenden utung; die beanspruchte Erfindung
scheir ander soll or ausge	entlichung, die geelgnet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- nen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer ren im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie eführt)	kann nicht als auf erfinderischer Tätigi werden, wenn die Veröffentlichung mit	achtet werden utung; die beanspruchte Erfindung wit beruhend betrachtet einer oder mehreren anderen
eine E "P" Veröffe	entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht entlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmann "&" Veröffentlichung, die Mitglied derseiber	nahellegend 1st
Datum des	Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Re	cherchenberichts
1	0. Februar 2005	18/02/2005	
Name und	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter	
	NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340–3016	Nobis, B	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intel les Aktenzeichen
PC 1/Er 2004/011996

Im Recher angeführtes P	chenbericht atentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 065	5486 A	31-05-1995	DE DE EP JP	4340141 59403863 0655486 7196944	D1 A2	01-06-1995 02-10-1997 31-05-1995 01-08-1995
EP 127	70684 A	02-01-2003	DE EP JP US US		A2 A A1	19-12-2002 02-01-2003 18-04-2003 09-01-2003 04-11-2004
DE 198	336810 A1	17-02-2000	CN DE WO EP JP TW US	1312840 59907391 0009617 1114103 2002522618 457281 2003209169 2004180010	A1 T B A1	12-09-2001 20-11-2003 24-02-2000 11-07-2001 23-07-2002 01-10-2001 13-11-2003 16-09-2004